

# BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



J1036 U.S. PTO  
09/940954



## Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

#6  
D. B.  
4-23-02

**Aktenzeichen:** 100 43 492.4

**Anmeldetag:** 1. September 2000

**Anmelder/Inhaber:** Bayer Aktiengesellschaft, Leverkusen/DE

**Bezeichnung:** Verwendung von Magnetitteilchen und Verfahren zu deren Herstellung

**IPC:** C 01 G, C 09 C, C 09 D

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 27. Juli 2001  
Deutsches Patent- und Markenamt  
Der Präsident  
Im Auftrag

Derofsky

### Verwendung von Magnetitteilchen und Verfahren zu deren Herstellung

Die Erfindung betrifft die Verwendung von Magnetitteilchen sowie ein Verfahren zu deren Herstellung.

5

Teilchenförmige Magnetite, die durch ein Fällverfahren aus wäßrigen Lösungen hergestellt werden, sind seit langem bekannt. In US-A 802 928 wird bereits die Herstellung von Magnetit durch Fällung von Eisen-II-sulfat mit einer alkalischen Komponente und anschließender Oxidation mit Luft beschrieben. In zahlreichen weiteren, nachfolgenden Druckschriften wird ebenfalls die Herstellung von Magnetiten nach dem Fällungsverfahren beschrieben.

10

15

Die Herstellung von Magnetiten nach dem Fällungsverfahren unter Zusatz von Sili- cium wird in JP-A-51 044 298 beschrieben. Reine Fällungsmagnetite ohne Zusatz von Fremdelementen können nach DE-A 3 209 469 diskontinuierlich oder nach DE-A 2 618 058 kontinuierlich hergestellt werden. Normalerweise wird  $\text{FeSO}_4$  als Eisen-II-salz eingesetzt.

20

25

Es ist jedoch auch möglich zur Herstellung eines Magnetits nach dem Fällungsverfahren jegliches lösliche Eisen-II-salz einzusetzen. Insbesondere kommt hier der Einsatz von  $\text{FeCl}_2$ , wie in DE-A 3 004 718 beschrieben, in Frage. Der Einsatz von  $\text{FeSO}_4$  oder  $\text{FeCl}_2$  hat den Vorteil, dass beide Stoffe in großen Mengen sehr preiswert als Abfallstoffe von der eisenverarbeitenden Industrie bezogen werden können. Als Fällungsmittel kommt neben dem am häufigsten eingesetzten Natriumhydroxid auch  $\text{CaO}$  oder  $\text{CaCO}_3$  (DE-A 3 004 718), Ammoniak (DE-A 2 460 493) oder  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{MgC}_3$  oder  $\text{MgO}$  (EP-A 0 187 331) in Frage. Als Oxidationsmittel wird in der Regel Luft eingesetzt. Es werden jedoch auch Verfahren zur Oxidation mit Nitraten (DD-A 216 040 und DD-A 284 478) beschrieben.

30

Die Magnetite fanden zunächst zur Herstellung von Farben aller Art Anwendung. Der besondere Vorteil von Magnetiten gegenüber organischen Farbstoffen und Ruß

liegt in ihrer sehr viel besseren Wetterbeständigkeit, so dass Farben mit Magnetit auch im Außenbereich angewendet werden können.

5 Weiterhin werden Fällungsmagnetite gern zur Einfärbung von Betonformteilen, wie z.B. Betonpflastersteinen oder Betondachsteinen eingesetzt.

10 Seit geraumer Zeit werden Magnetite auch in der Elektrofotografie zur Herstellung von Tonern verwendet. Zur Herstellung der Toner für Kopiergeräte mit Einkomponententönern werden bevorzugt Magnetite, die nach dem Fällungsverfahren hergestellt wurden, eingesetzt. Der hierfür eingesetzte magnetische Toner muß verschiedene Eigenschaften aufweisen. Mit fortschreitender Entwicklung und Verbesserung der Kopiergeräte und Drucker wurden die Anforderungen an den magnetischen Toner und folglich an den hierfür verwendeten Magnetit immer höher. Die neueste Druckergeneration erreicht eine Auflösung von mehr als 400 dpi (Punkte pro Zoll),  
15 wozu die Entwicklung feinteiliger Toner mit sehr enger Teilchengrößenverteilung erforderlich war. Dies hatte zur Folge, dass die hierfür verwendeten Magnetite ebenfalls eine sehr enge Teilchengrößenverteilung aufweisen müssen. Weiterhin ist eine bestimmte Teilchengröße erforderlich, so dass eine homogene Verteilung der Magnetitteilchen im fertigen Toner gewährleistet ist. Die Magnetite selbst müssen einen  
20 ausreichend hohen elektrischen Widerstand haben, um das latente Bild während der elektrostatischen Übertragung zu stabilisieren. Weiterhin müssen Koerzitivkraft, Sättigungsmagnetisierung und vor allem die remanente Magnetisierung im richtigen Verhältnis zu den in der Maschine herrschenden Feldstärken sein.

25 Für die Anwendung in magnetischen Tonern werden Si-haltige Magnetite eingesetzt. Diese haben ein anderes Ladungsverhalten als reine Magnetite und weisen bei gleicher Teilchengröße eine höhere thermische Stabilität auf. Ein Verfahren zur Herstellung derartiger Teilchen wird in JP-A-61 034 070 beschrieben. Hierbei wird die Si-Komponente zum Eisen-II-sulfat gegeben, was allerdings zu Ausfällungen von Kieselsäure und damit zu einer ungleichmäßigen Verteilung des Siliziums im Magnetitgitter führt. In US-A-4 992 191 wird ein Magnetit mit 0,1 bis 5,0 Atom-% Si  
30

bezogen auf Fe beschrieben, der für die Herstellung von Tonern besonders geeignet sein soll.

5 In dem dort beschriebenen Verfahren wird zu einer alkalischen Komponente in Form einer wäßrigen Lösung eine Silikatkomponente gegeben und dann einer Eisen (II)-Komponente in Form einer wäßr. Lösung in einer Menge zugegeben, dass ein Molverhältnis von Fe (II)-Komponente zu alkalischer Komponente von rund

0,53  $\left[ \frac{1,5}{2,85} \right]$  vorliegt, wobei die Temperatur auf 90°C gehalten wird. Die so er-

10 haltene Suspension wird dann mit Luft als Oxidationsmittel behandelt, um sphäroidischen, siliciumhaltigen Magnetit mit einer Teilchengröße im Bereich von 0,1 bis 1,0 µm zu erhalten. Die erhaltenen Partikel werden filtriert, gewaschen und gemahlen.

15 In DE-A 19 702 431 wird ein weiteres Verfahren zur Herstellung besonders runder Si-haltiger Magnetite beschrieben. Dort wird erstmals auch ausführlich in einem Vergleichsbeispiel die Herstellung siliciumarmer, nahezu Si-freier runder Magnetite beschrieben. Die Thermostabilität dieser Magnetite wird jedoch als nicht ausreichend für die Herstellung von magnetischen Tonern beschrieben, so dass nach dieser Lehre die Anwesenheit von Silicium als notwendig erachtet wurde, um zur Herstellung von Tonern geeignete Magnetite herzustellen.

20 Der vorliegende Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, ein besonders kostengünstiges Verfahren zur Herstellung von Magnetiten mit für die Herstellung von magnetischen Tonern geeigneten Eigenschaften zur Verfügung zu stellen sowie die mit diesen Magnetiten herstellbaren Toner selbst.

25 Überraschenderweise wurde gefunden, dass die in DE-A 19 702 431 als nicht ausreichend temperaturstabil beschriebenen Magnetite sehr wohl in Tonern eingesetzt werden können. Darüberhinaus wird das Herstellungsverfahren durch den Wegfall der

das Si einbringenden Komponente, wodurch auch ein Verfahrensschritt entfällt, kostengünstiger.

5 Diese Aufgabe konnte mit den Magnetiten gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren gelöst werden. Diese siliciumarmen Magnetite können nicht nur in magnetischen Tonern eingesetzt werden, sondern auch zur Einfärbung von Papier, Kunststoff, Lacken, Fasern und Beton und zum Einsatz in Farben verwendet werden.

10 Si-arm im Sinne der Erfindung sind Magnetite mit einem Si-Gehalt von weniger als 0,025 Gew.-%, bevorzugt weniger als 0,0025 Gew.-%, besonders bevorzugt weniger als 0.001 Gew.-%.

Die erfindungsgemäß einsetzbaren Magnetite sind erhältlich, indem

- 15 a) eine alkalische Komponente in Form einer wäßrigen Lösung unter Schutzgas vorgelegt wird,
- b) die alkalische Komponente auf eine Temperatur von 50 bis 100° C, vorzugsweise auf 60 bis 90° C aufgeheizt wird,
- 20 c) eine Eisen-II-komponente in Form einer wäßrigen Lösung in einer Menge zugegeben wird, so dass ein Molverhältnis von Fe-II-komponente zu einem Äquivalent alkalischer Komponente von 0,48 bis 0,6 vorliegt, und wobei die Temperatur auf 50 bis 100°C, vorzugsweise 60 bis 90°C, gehalten wird,
- 25 d) die unter c) erhaltene Suspension mit einem Oxidationsmittel behandelt wird, bis ein Fe-III-Gehalt von mehr als 65 mol-% in der Eisenverbindung vorliegt,
- e) nach der Oxidation unter d) erneut unter Schutzgas eine alkalische Komponente in Form einer wäßrigen Lösung zu der in d) erhaltenen Suspension in
- 30 einer Menge gegeben wird, dass ein theoretisches Molverhältnis von unter c)

eingesetztem Fe-II zu einem Äquivalent insgesamt eingesetzter, alkalischer Komponente von 0,40 bis 0,48, bevorzugt 0,45 bis 0,47, erhalten wird,

f) diese Suspension auf 50 bis 100°C, vorzugsweise 60 bis 90°C, erwärmt wird,

5

g) eine Fe-II-komponente in Form einer wäßrigen Lösung in einer Menge dazugegeben wird, so dass ein Molverhältnis von Fe-II-komponente zu einem Äquivalent alkalischer Komponente von 0,48 bis 0,60 erhalten wird,

10

h) mit einem Oxidationsmittel bis zu einem Fe-II-gehalt in der Eisenverbindung von mehr als 65 mol-%, bezogen auf Eisengehalt, oxidiert wird, und dann

i) filtriert und der Rückstand gewaschen, getrocknet und gemahlen wird.

15

Die Teilchengröße und Teilchenform der Magnetite kann durch den Fällungs-pH-Wert gesteuert werden. Fällt man die Magnetite im Bereich des Fe-II/NaOH-Verhältnisses von mehr als 0,48, so erhält man zunehmend runde Teilchen, die sich durch sehr niedrige Remanenz auszeichnen. Weiterhin sind diese Teilchen generell, im Vergleich mit den bei anderen pH-Werten hergestellten Magnetiten, relativ feinteilig.

20

Durch Zugabe von Natronlauge nach Beendigung der ersten Oxidation, weiterer Zugabe von Eisen in Form eines wasserlöslichen Eisen-II-salzes und erneuter Oxidation gelingt es diese feinteiligen Magnetite zu vergrößern. Hierdurch wird die Thermostabilität verbessert. Eine weitere Verbesserung der Thermostabilität kann durch Nachbehandlung mit organischen oder anorganischen Substanzen erzielt werden. Hier werden vorzugsweise anorganische Al, Si, Ti, Mg oder Zr-Verbindungen eingesetzt, die beim Auffällen dichte Hydroxid oder Oxyhydroxydschichten bilden. Besonders bevorzugt ist jedoch der Zusatz von organischen Nachbehandlungsmitteln wie Polysiloxanen oder Ti-Estern.

25

30

Als alkalische Komponente kann vorzugsweise ein Alkalimetallhydroxid, ein Erdalkalimetallhydroxid, ein Erdalkalimetalloxid, ein Alkalimetallcarbonat,  $\text{MgCO}_3$  oder Ammoniak eingesetzt werden. Als Silikatkomponente wird bevorzugt ein wasserlösliches Alkalimetallsilicat verwendet. Als Eisen-II-komponente wird vorzugsweise ein wasserlösliches Fe-II-salz eingesetzt, besonders bevorzugt Eisensulfat oder Eisendichlorid. Es ist jedoch auch möglich andere wasserlösliche Fe-II-Verbindungen einzusetzen, insbesondere wenn diese zu vergleichbaren Preisen zur Verfügung stehen. Als Oxidationsmittel können vorzugsweise Luftsauerstoff, reiner Sauerstoff,  $\text{H}_2\text{O}_2$ , Chlor, Alkalimetallchlorate (z.B.  $\text{NaOCl}$ ,  $\text{NaClO}_3$ ,  $\text{NaClO}_4$ ) oder Nitrate eingesetzt werden. Aus wirtschaftlichen Gründen werden besonders bevorzugt Luftsauerstoff, reiner Sauerstoff,  $\text{H}_2\text{O}_2$  oder Natriumnitrat eingesetzt.

Eine besonders bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens soll im folgenden näher beschrieben werden:

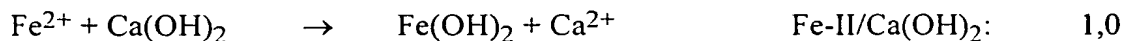
Natronlauge mit einem Gehalt von 300 g NaOH pro Liter Wasser wird in einem diskontinuierlichen Rührkessel unter Rühren und Schutzgasdurchleitung vorgelegt.

Anschließend wird auf eine Temperatur zwischen 50 und 100°C, bevorzugt zwischen 60 und 90°C, aufgeheizt. Ist diese Temperatur erreicht, so wird mit der Dosierung der Fe-II-Komponente begonnen. Die Berechnung der Fe-II-Komponente erfolgt über das angestrebte Verhältnis NaOH/Fe-II. Wird beispielsweise ein NaOH/Fe-II-Verhältnis von 0,55 angestrebt und werden 100 mol NaOH vorgelegt, so müssen  $100 \cdot 0,55 = 55$  mol Fe-II-Komponente zugegeben werden. Der Berechnung des Alkalimetallhydroxid/Fe-II-Verhältnisses liegt die Gleichung



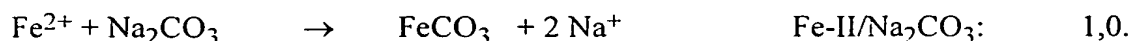
zugrunde. Wird eine alkalische Komponente eingesetzt, die in einem anderen stöchiometrischen Verhältnis mit der Fe-II-komponente zu  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  oder  $\text{FeCO}_3$  reagiert, so ist das Verhältnis entsprechend zu verändern. Dieser Fall tritt z.B. bei der

Verwendung von Carbonaten oder Erdkalimetallhydroxiden oder -oxiden auf, so dass sich in diesen Fällen folgende Gleichung ergibt:



5

oder



10

Die Dosierung der Fe-II-Komponente erfolgt vorzugsweise mit einer solchen Geschwindigkeit, dass kein Abfall der Temperatur auftritt. Nachdem die Zugabe der berechneten Menge der Fe-II-Komponente beendet ist, wird gegebenenfalls nochmals auf 50 bis 100°C aufgeheizt. In vielen Fällen sind die Temperatur unter b) und die Temperatur unter c) identisch, so dass ein nochmaliger Aufheizenschritt in c) nicht erforderlich ist. Ist die Temperatur erreicht, so wird die Schutzgasbegasung beendet und mit der Zugabe des Oxidationsmittels begonnen. Im Falle einer Luftbegasung wird Luft über eine Begasungsvorrichtung unterhalb des Rührers eingeleitet. Die pro Stunde zugeführte Luftmenge beträgt zwischen 0,5 und 15 l/h pro mol Fe-II. Bei Verwendung von  $\text{NaNO}_3$  wird das Oxidationsmittel als wässrige Lösung innerhalb von 5 bis 30 Minuten zugepumpt. Die hierbei erforderliche Menge berechnet sich nach:

15

20

$$\text{NaNO}_3 [\text{mol}] = \text{Fe-II} [\text{mol}] * 0,67 * 1/8.$$

25

Für 100 mol Fe-II sind demnach 8,375 mol  $\text{NaNO}_3$  erforderlich. Die Berechnung der anderen Oxidationsmittel erfolgt entsprechend den Redoxäquivalenten der jeweiligen Oxidationsmittel. Es ist zu beachten, dass nur maximal 66,6 % des Fe-II für die Herstellung von Magnetit oxidiert werden müssen.

30

Die Oxidation ist vorzugsweise beendet, wenn ein Fe-III-Gehalt von mehr als 65 mol-% erreicht ist. Dies kann durch Redox Titration festgestellt werden.



Im Anschluß an diesen ersten Durchlauf (Schritte a) bis d)) werden diese Schritte abermals durchgeführt. Eine alkalische Komponente wird unter Rühren und Schutzgasdurchleitung der Suspension aus d) zugegeben. Die erforderliche Menge alkalischer Komponente berechnet sich wie oben angegeben aus dem hier erforderlichen Fe-II/NaOH-Verhältnis. Danach wird die Fe-II-Komponente in einer dem angestrebten Fe-II/NaOH-Verhältnis entsprechenden Menge zugefügt. Nach Zugabe dieser Menge an Fe-II-Komponente wird die Schutzgasdurchleitung abgestellt und erneut mit der Oxidation begonnen.

Nach Abschluss der zweiten Oxidation wird das Produkt filtriert, gewaschen und getrocknet. Vor der Trocknung kann das Produkt zur Verbesserung der Thermostabilität und der Dispergierbarkeit nachbehandelt werden. Hierzu wird vorzugsweise ein Polysiloxan oder organischer Ti-Ester eingesetzt.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Magnetite bzw. die erfindungsgemäßen Magnetite lassen sich besonders vorteilhaft für die Herstellung von Tonern aber auch zur Herstellung von Druckfarben und von Farbpasten für Tintenstrahldrucker einsetzen..

Die Messung der Eigenschaften der Magnetite erfolgt nach den nachfolgenden Methoden:

1. Die Farbwerte werden durch Präparation eines Lackes geprüft:

3,2 g Magnetit werden am Microdismembrator (30“) mit einer Achatkugel von 10 mm Durchmesser gemahlen. Dann werden 2,0 g des Bindemittels Alkydal F48 (Produkt der Bayer AG), 0,1 g des zu prüfenden gemahlene Magnetits und 1,0 g  $\text{TiO}_2$  (Bayertitan R-FK2; Produkt der Bayer AG) auf einer Tellerfarbausreibmaschine der Fa. Engelsmann mit einem Durchmesser von 250 mm (auch Muller genannt) angerieben. Die Farbwerte  $L^*$  (Helligkeit),  $a^*$  (Rotstich) und  $b^*$  (Blaustich) werden nach DIN 55 986 mit Dataflash 2000

(d/8°), Gerät A und dem Auswerteprogramm CIELAB2 vom 19.10.1989 bestimmt. Die gesamte Verfahrensweise der Farbmessung ist ausführlich in EP-A 0 911 370 beschrieben.

- 5
2. Die Magnetwerte (Koerzitivkraft, spezifische Sättigungsmagnetisierung) spezifische remanente Magnetisierung) werden am Magnetometer der Fa. Bayer (bei 5000 Oe Feldstärke (entspr.  $397,9 \text{ A} \cdot \text{m}^{-1}$ ) gemessen.
- 10
3. Die BET-Oberfläche wird nach DIN 66 131 gemessen:  
Gasgemisch: 90 % He. 10 % N<sub>2</sub>; Messtemperatur: 77,4 K;  
Ausheizen bei 140°C, 60 Minuten.
- 15
4. Elementanalyse für Si und Mn:  
Si wird spektralanalytisch durch ICP-OES bestimmt. Mn wird durch Atomabsorptionsspektroskopie bestimmt.
- 20
5. Elementanalyse für Fe (gesamt), Fe-II und Fe-III:  
Bestimmungen nach DIN 55 913: Der Fe-II-Gehalt wird durch Titration mit KMnO<sub>4</sub> mittels eines Memotitrators (Mettler DL-70) ermittelt. Fe-III wird analog mit TiCl<sub>3</sub> bestimmt. Der Gesamteisengehalt wird aus den beiden Einzelwerten und der Einwaage errechnet. Die Bestimmung der Gehalte der beiden Maßlösungen erfolgt täglich.
- 25
6. Teilchenform und Teilchengröße:  
Abschätzung der Teilchengröße und -form aus einer transmissionsmikroskopischen (TEM) Aufnahme bei einer 30.000-fachen Vergrößerung.
- 30
7. Elementanalyse für S:  
Schwefel wird durch ICP-OES bestimmt.

8. Die Sphärizität wird mittels Bildanalyse anhand einer TEM-Aufnahme mit 30 000-facher Vergrößerung bestimmt. die Auswertung erfolgt nach der Formfaktormethode mittels eines automatischen Bildanalyseystems (IBAS, Fa. Zeiss). Hierbei gibt das Verhältnis minimaler Durchmesser zu maximaler Durchmesser eines Teilchens den Formfaktor. Je näher dieser Wert bei 1,0 liegt, um so runder ist ein Teilchen.
9. Die wasserlöslichen Anteile werden nach ISO-EN 787 Teil 3 bestimmt.
10. Der pH-Wert des Magnetitpulvers wird nach ISO-EN 787 Teil 9 bestimmt.

Die Erfindung soll anhand der nachfolgenden Beispiele näher erläutert werden.

**Beispiele****Beispiel 1**

5 In einen Rührkessel von 30 Liter Nutzvolumen wurden 6 000 g Natronlauge mit einem Gehalt von 300 g/l, was 45 mol NaOH entspricht, gegeben. Nach Einschalten der Stickstoffbegasung und des Rührers wurde die Natronlauge auf 90°C aufgeheizt. In 51 Minuten wurden nun 13,756 Liter Eisen-II-sulfatlösung mit einem Gehalt von 260,89 g/l, was 23,625 mol Fe-II entspricht, zugepumpt. Das  $\text{FeSO}_4/\text{NaOH}$ -Verhältnis betrug 0,525. Dann wurde die Stickstoffbegasung abgestellt und mit 86 l/h Luft über einen unter dem Rührer angebrachten Begasungsring begast. Die Begasung wurde abgebrochen, nachdem ein Fe-III-Gehalt von 66 mol-% erreicht war. Dann wurde erneut mit Stickstoff begast. Anschließend wurden in 4 Minuten 850 ml Natronlauge mit 300 g NaOH/l, was 6,375 mol NaOH entspricht, zugepumpt. Das  $\text{FeSO}_4/\text{NaOH}$ -Verhältnis betrug zu diesem Zeitpunkt 0,46. Danach wurden 1 100 ml  $\text{FeSO}_4$ -Lösung mit einem Gehalt von 260,89 g/l in 5 Minuten zugepumpt. Diese  $\text{FeSO}_4$ -Menge entspricht 1,889 mol  $\text{FeSO}_4$ . Das  $\text{FeSO}_4$ -Verhältnis betrug zu diesem Zeitpunkt 0,497. Anschließend wurde mit 86 l/h Luft bis zu einem Fe-III-Gehalt von 66,8 mol-% oxidiert.

20

Nach Beendigung der Oxidation wurde die Suspension filtriert, mit vollentsalztem Wasser gründlich gewaschen und bei 80°C unter Luft getrocknet. Das erhaltene Pulver wurde in einer Prallmühle gemahlen.

25 Der erhaltene Magnetit hatte folgende Eigenschaften:

Helligkeit $L^*$	: 51,2 CIELAB
$a^*$	: 0,3 CIELAB
$b^*$	: -4,8 CIELAB
30 Sphärizität	: 0,92
Si-Gehalt	: 0,001 Gew.-%

	Koerzitivkraft	: 52 Oe = 4,138 kA/m
	Teilchengröße	: 0,2 $\mu\text{m}$
	S-Gehalt	: 0,78 Gew.-%, bestimmt als $\text{SO}_3$
	Mn-Gehalt	: 0,11 Gew.-%
5	Wasserlösliche Anteile	: 0,13 Gew.-%
	DIN-pH-Wert	: 6,2
	Temperaturstabilität	: 120 °C

### 10 Beispiel 2

In einen Rührkessel von 30 l Nutzvolumen wurden 6 000 g Natronlauge mit einem Gehalt von 300 g/l, was 45 mol NaOH entspricht, gegeben. Nach Einschalten der Stickstoffbegasung und des Rührers wurde die Natronlauge auf 90°C aufgeheizt. In  
15 43 Minuten wurden nun 13 664 l Eisen-II-sulfatlösung mit einem Gehalt von 250,13 g/l, was 22,50 mol Fe-II entsprach, zugepumpt. Das  $\text{FeSO}_4/\text{NaOH}$ -Verhältnis betrug 0,500. Dann wurde die Stickstoffbegasung abgestellt und mit 80 l/h Luft über einen unter dem Rührer angebrachten Begasungsring begast. Die Begasung wurde abgebrochen, nachdem ein Fe-III-Gehalt von 67.3 mol-% erreicht war. Dann wurde  
20 erneut mit Stickstoff begast. Anschließend wurde in 4 Minuten 521 ml Natronlauge mit 300 g/l, was 3.910 mol NaOH entspricht, zugepumpt. Das  $\text{FeSO}_4/\text{NaOH}$ -Verhältnis betrug zu diesem Zeitpunkt 0.46. Jetzt wurden 1 187 ml  $\text{FeSO}_4$ -Lösung mit einem Gehalt von 250.13 g/l in 5 Minuten zugepumpt. Diese  $\text{FeSO}_4$ -Menge entspricht 1.955 mol  $\text{FeSO}_4$ . Das  $\text{FeSO}_4/\text{NaOH}$ -Verhältnis betrug zu diesem Zeitpunkt  
25 0.500. Anschließend wurde mit 80 l/h Luft bis zu einem Fe-III-Gehalt von 66.8 mol-% weiter oxidiert.

Nach Beendigung dieser Reaktion wurde die Suspension filtriert, mit vollentsalztem Wasser gründlich gewaschen und bei 80°C unter Luft getrocknet. Das erhaltene Pul-  
30 ver wurde in einer Prallmühle gemahlen.

Der erhaltene Magnetit hatte folgende Eigenschaften:

	Helligkeit L*	: 51.7
	a*	: 0.3
5	b*	: -4.6
	BET-Oberfläche	: 5.6 m <sup>2</sup> /g
	Sphärizität	: 0.92
	Si-Gehalt	: < 0.001 %
	Koerzitivkraft	: 52 Oe = 4,138 kA/m
10	Teilchengröße	: 0.2 µm
	S-Gehalt	: 1.03 % SO <sub>3</sub>
	Mn-Gehalt	: 0.12 %
	wasserlösliche Anteile	: 0.09 %
	DIN-pH-Wert	: 5.6
15	Fe-Gehalt	: 70.3 %
	Temperaturstabilität	: 140°C

20

### Vergleichsbeispiel

In einen Rührkessel von 30 l Nutzvolumen wurden 6 000 g Natronlauge mit einem Gehalt von 300 g/l, was 45 mol NaOH entspricht, gegeben. Nach Einschalten der Stickstoffbegasung und des Rührers wurde die Natronlauge auf 90°C aufgeheizt. In 25 43 Minuten wurden nun 13 664 l Eisen-II-sulfatlösung mit einem Gehalt von 250.13 g/l, was 22.50 mol Fe-II entsprach, zugepumpt. Das FeSO<sub>4</sub>/NaOH-Verhältnis betrug 0.500. Dann wurde die Stickstoffbegasung abgestellt und mit 80 l/h Luft über einen unter dem Rührer angebrachten Begasungsring begast. Die Begasung wurde 30 abgebrochen, nachdem ein Fe-III-Gehalt von 67.3 mol-% erreicht war. Nach Beendi-

gung dieser Reaktion wurde die Suspension filtriert, mit vollentsalztem Wasser gründlich gewaschen und bei 80°C unter Luft getrocknet. Das erhaltene Pulver wurde in einer Prallmühle gemahlen.

5 Der erhaltene Magnetit hatte folgende Eigenschaften:

Helligkeit L\* : 53.8

a\* : 0.4

b\* : -4.1

10 BET-Oberfläche : 7.2 m<sup>2</sup>/g

Sphärizität : 0.90

Si-Gehalt : < 0.001 %

Koerzitivkraft : 57 Oe = 4,535 kA/m

Teilchengröße : 0.2 µm

15 S-Gehalt : 1.08 % SO<sub>3</sub>

Mn-Gehalt : 0.12 %

wasserlösliche Anteile : 0.09 %

DIN-pH-Wert : 5.6

Fe-Gehalt : 70.3 %

20

Temperaturstabilität : 110°C

Patentansprüche

1. Verwendung von siliciumarmen Magnetiten zur Herstellung von Tonern.
- 5 2. Verwendung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Magnetite einen Siliciumgehalt von weniger als 0,025 Gew.-% haben.
- 10 3. Verwendung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Magnetite einen Siliciumgehalt von weniger als 0,0025 Gew.-% haben.
- 15 4. Verwendung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Magnetite einen Siliciumgehalt von weniger als 0,001 Gew.-% haben.
- 20 5. Verwendung gemäß Ansprüchen 1 bis 4 zur Einfärbung von Beton, Lacken, Kunststoffen, Papier und Dispersionsfarben.
- 25 6. Verwendung gemäß Ansprüchen 1 bis 4 bei der Herstellung von Druckfarben und Farben für Tintenstrahldrucker.
- 30 7. Verwendung gemäß Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass Magnetite eingesetzt werden, die zudem eine Helligkeit  $L^*$  von von 50,0 bis 60,0 CIELAB, einen Farbstich  $a^*$  von - 0,5 bis 1,5 CIELAB, einen Farbstich  $b^*$  von -3,0 bis -7,0 CIELAB, eine Sphärizität von 0,80 bis 1,0, eine Koerzitivkraft von 30 bis 70 Oe, eine Teilchengröße von 0,1 bis 1,0  $\mu\text{m}$ , einen Schwefel-Gehalt von 0,05 bis 1,1 Gew.-%, bestimmt als  $\text{SO}_3$ , einen Mangan-Gehalt



von 0,05 bis 0,5 Gew.-%, einen Gehalt an wasserlöslichen Anteilen von weniger als 0,2 Gew.-% und einen pH-Wert von 4,0 bis 8,5 aufweisen.

- 5      8.      Verfahren zur Herstellung eines gemäß Ansprüchen 1 bis 7 verwendbaren Magnetits, dadurch gekennzeichnet, dass
- 10      a) eine alkalische Komponente in Form einer wäßrigen Lösung unter Schutzgas vorgelegt wird,
- 15      b) die alkalische Komponente auf eine Temperatur von 50 bis 100° C, vorzugsweise auf 60 bis 90° C aufgeheizt wird,
- 20      c) eine Eisen-II-komponente in Form einer wäßrigen Lösung in einer Menge zugegeben wird, so dass ein Molverhältnis von Fe-II-komponente zu einem Äquivalent alkalischer Komponente von 0,48 bis 0,6 vorliegt, und wobei die Temperatur auf 50 bis 100°C, vorzugsweise 60 bis 90°C, gehalten wird,
- 25      d) die unter c) erhaltene Suspension mit einem Oxidationsmittel behandelt wird, bis ein Fe-III-Gehalt von mehr als 65 mol-% in der Eisenverbindung vorliegt,
- 30      e) nach der Oxidation unter d) erneut unter Schutzgas eine alkalische Komponente in Form einer wäßrigen Lösung zu der in d) erhaltenen Suspension in einer Menge gegeben wird, dass ein theoretisches Molverhältnis von unter c) eingesetztem Fe-II zu einem Äquivalent insgesamt eingesetzter, alkalischer Komponente von 0,40 bis 0,48, bevorzugt 0,45 bis 0,47, erhalten wird,

- f) diese Suspension auf 50 bis 100°C, vorzugsweise 60 bis 90°C, erwärmt wird,
- 5 g) eine Fe-II-komponente in Form einer wäßrigen Lösung in einer Menge dazugegeben wird, so dass ein Molverhältnis von Fe-II-komponente zu einem Äquivalent alkalischer Komponente von 0,48 bis 0,60 erhalten wird,
- 10 h) mit einem Oxidationsmittel bis zu einem Fe-II-gehalt in der Eisenverbindung von mehr als 65 mol-%, bezogen auf Eisengehalt, oxidiert wird, und dann
- i) filtriert und der Rückstand gewaschen, getrocknet und gemahlen wird.
- 15 9. Verfahren gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass als alkalische Komponente Ammoniak, Alkalimetallhydroxide, Erdalkalimetallhydroxide, Erdalkalimetalloxide oder Alkalimetallcarbonate eingesetzt werden.
- 20 10. Verfahren gemäß Ansprüchen 8 und 9, dadurch gekennzeichnet, dass als Eisen-II-komponente Eisensulfat oder Eisendichlorid eingesetzt wird.
- 25 11. Verfahren gemäß Ansprüchen 8 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass als Oxidationsmittel Luftsauerstoff,  $H_2O_2$ , Chlor, Alkalimetallchlorate oder Nitrat eingesetzt wird.

**Verwendung von Magnetitteilchen und Verfahren zu deren Herstellung**

**Z u s a m m e n f a s s u n g**

Die Erfindung betrifft die Verwendung von Magnetitteilchen sowie ein Verfahren zu deren Herstellung.